



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804421.0

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210436C

[22] 申请日 1999.3.19 [21] 申请号 99804421.0

[30] 优先权

[32] 1998.3.25 [33] JP [31] 77799/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1999/001393 1999.3.19

[87] 国际公布 WO1999/049099 日 1999.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.25

[71] 专利权人 科学技术振兴事业团

地址 日本琦玉县

共同专利权人 株式会社东芝

[72] 发明人 玉生良孝 田中俊一郎 许并社

审查员 张群锋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

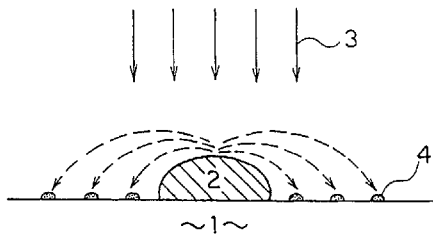
代理人 魏金玺 邵红

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 钨的超微粒子及其制法

[57] 摘要

在无定形碳支撑膜 1 上配置了  $WO_3$  粒子等的钨氧化物粒子 2，在高真空气氛下用强度在  $10^{23} \sim 10^{24} e/cm^2 \cdot sec$  范围的电子束 3 辐照此钨氧化物粒子 2。由于有这样强度的电子束 3 的辐照，生成了粒径在例如 10nm 以下的钨超微粒子 4。钨超微粒子 4 是由从钨氧化物粒子 2 脱离出来的钨所构成。



ISSN 1008-4274

1. 一种钨超微粒子的制备方法，它包含在无定形碳膜上配置钨氧化物粒子的工序、和在  $10^{-5}$  帕以下的真空气氛下以具有  $10^{23} - 10^{24}$   $e/cm^2 \cdot sec$  范围的强度的电子束对上述钨氧化物粒子进行照射，使从  
5 所述钨氧化物粒子脱离的钨生成钨超微粒子的工序。

2. 权利要求 1 所述的钨超微粒子的制备方法，其特征在于，前述钨超微粒子具有 10nm 以下的粒径。

3. 权利要求 1 所述的钨超微粒子的制备方法，其特征在于，所述的钨氧化物粒子是  $WO_3$  粒子。

10 4. 权利要求 1 所述的钨超微粒子的制备方法，其特征在于，前述生成钨超微粒子的工序中，生成了多个前述钨超微粒子。

5. 一种钨纳米结晶薄膜的制备方法，它包含在无定形碳膜上配置钨氧化物粒子的工序、和在  $10^{-5} Pa$  以下的真空气氛下以具有  $10^{23} - 10^{24}$   $e/cm^2 \cdot sec$  范围的强度的电子束对上述钨氧化物粒子进行照射，使钨  
15 从所述钨氧化物粒子中脱离并生成多个钨超微粒子的同时、让所生成的多个钨超微粒子相互融合形成钨纳米结晶薄膜的工序。

6. 权利要求 5 所述的钨纳米结晶薄膜的制备方法，其特征在于，所述钨纳米结晶薄膜具有 10nm 以下的平均结晶粒径。

7. 权利要求 5 所述的钨纳米结晶薄膜的制备方法，其特征在于，  
20 所述钨氧化物粒子是  $WO_3$  粒子。

## 钨的超微粒子及其制法

## 技术领域

5 本发明涉及钨的超微粒子及其制法。

## 背景技术

10 对于金属粒子而言，如果其粒径在 100nm 以下成为所谓超微粒子化时，则出现与通常的粒子(例如 1 $\mu$ m 以上)不同的特性。由于超微粒子其总原子数中存在于表面的原子数相对增加，使表面能对粒子特性的影响变得不能忽略了。还有，它可以避免在通常的块材中引起的残留变形问题的影响。由此，超微粒子具有各种各样的优异特性。

15 例如，与块材相比，超微粒子的熔点和烧结温度等下降了，根据场合其显示出比块材更高的硬度等与块材不同的特性。进一步说，在存在多数超微粒子的场合，它们之间产生隧道效应，就有可能呈现量子阱、最低能带(miniband)、量子线等量子力学效应。还有，根据超微粒子的种类可以得到高的催化活性等，并有各种材料的高功能化的可能性。如此，超微粒子是具有优异的化学性质、机械性质、电性质、热性质等各种特性的物质。

20 基于利用纳米量级的超微粒子所具有的优异特性，在各种材料的特性改善、各种器件和催化剂等功能材料方面的应用是可能的，所以开展了有关超微粒子的物性和应用的研究。进一步说，如果能够得到维持纳米量级超微粒子的特性的聚集体，比如纳米晶体薄膜的话，可以期待作为器件材料与功能材料等的应用可能性就要更高一层。

25 可是，作为现有的超微粒子的制备方法，已知的有以下所示的物理方法与化学方法。也就是说，作为物理上的超微粒子的制备方法，可示例的有气相蒸发法、溅射法、金属蒸汽合成法、流动油上真空蒸发法等。作为利用液相的化学上的超微粒子的制备方法，已知的有胶体法、烷氧基金属法、共沉淀法等。作为利用气相化学上的超微粒子的制备方法，被举出的有有机金属化合物的热分解法、金属氯化物的还原·氮化法、氢还原法、溶剂蒸发法等。

30 上述现有的超微粒子的制备方法，都是得到作为超微粒子聚集体即超微粉末体的方法。为此，不适合于进行超微粒子单体(单个)的

性质与应用的研究。

另一方面，本发明人等以前已提出过在高真空气氛中用强度为  $1 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  量级的电子束照射铝氧化物粒子，生成铝超微粒子的方法(参见特开平 8-217419 号公报)。用此方法的话，可以得到作为粒子单体的铝超微粒子，并可以进一步控制其形状和结晶方位等。

不过，上述方法完全是为以开发铝超微粒子为主的，并没有说一定适合于所有金属的超微粒子的制备条件。

例如，已知钨是高熔点金属，如果能得到满足基于这样的钨材料特性和超微粒子特性的钨超微粒子的话，将期待开展与铝超微粒子不同用途方面的应用。然而，对于属于轻金属的铝与即便在重金属中也是原子量大的元素之一的钨来说，在用电子束照射它们的氧化物粒子时的行为是大不相同的。为此，把上述铝超微粒子的制备条件简单地适用于钨超微粒子的制备，是不能以良好的再现性得到钨超微粒子的。这就妨碍了钨超微粒子在器件和各种功能材料等方面的应用开发。据此，要求要开发能以好的再现性得到钨超微粒子的超微粒子的制备条件。

进一步说，如果可以得到维持了纳米量级超微粒子特性的聚集体，比如纳米结晶薄膜的话，可以期待实现例如器件材料与功能材料等的应用可能性就要更高一层。据此，需要寻求使用钨超微粒子的纳米结晶薄膜制备的可能性。

再说，在以真空蒸发法、激光切除法、溅射法等为代表的 PVD 法与 CVD 法、进一步说，这些成膜技术的控制性等已改善了的分子束外延(MBE)法、有机金属气相外延法(MOVPE 法)等现有的一般薄膜形成技术中，对成膜基板起因的膜的单晶结晶化和成膜初期过程的不均匀性进一步对基于基板加热等导致的结晶粒生长等问题，极难把结晶粒尺寸均匀地控制在纳米量级。

本发明的目的在于提供可以进行粒子单体或熔合体的各种操作与控制的钨超微粒子，以及提供能以良好再现性得到那样的钨超微粒子的钨超微粒子的制备方法。

发明的公开内容

本发明人等为得到良好的钨超微粒子，进行了刻意的研究，结果发现在用电子束照射钨氧化物粒子来制备钨超微粒子的场合，以用强

度在  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  范围的电子束是有效的。

即，在用电子束照射  $\text{WO}_3$  粒子等的场合，如果电子束的强度不足  $10^{23} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  时，不能提供打断钨与氧之间键合所必须的能量。在此场合下，只是使  $\text{WO}_3$  粒子内部的精细多结晶状构造发生变化，而不能由  $\text{WO}_3$  粒子来得到钨超微粒子。

另一方面，如果电子束的强度超过  $10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  时在  $\text{WO}_3$  粒子中产生照射损伤，不能得到良好的结晶状态的钨超微粒子。这些被认为是由于钨的原子量和钨与氧的键合能的影响，尤其被认为原子量的影响较大。

10 本发明就是基于这样的见解而形成的。本发明的钨超微粒子是由电子束辐照钨氧化物粒子而形成的钨超微粒子，其特征在于，上述钨氧化物粒子在高真空气氛中受强度在  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  范围的电子束照射而从上述钨氧化物粒子脱离出来的钨所形成的。

15 本发明的钨超微粒子具有例如直径 10nm 以下的粒径。本发明的钨超微粒子的存在形态并不限于作为粒子单体存在的钨超微粒子，以多个钨超微粒子融合状态存在也是可能的。作为这种情况的具体例子，被举出的是由多个钨超微粒子融合的钨纳米结晶薄膜。

20 本发明的钨超微粒子的制备方法的特征在于，该方法包括在无定形碳膜上配置钨氧化物粒子的工序、和在高真空气氛中用  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  范围的强度的电子束照射上述钨氧化物粒子，使钨从上述钨氧化物粒子脱离而生成钨超微粒子的工序。

25 在本发明的钨超微粒子的制备方法中，将从钨氧化物粒子脱离的钨超微粒子有可能附着在无定形碳膜上而且相互融合。本发明的钨超微粒子的制备方法，期望在  $10^{-5}$  帕以下的真空气氛中用电子束照射钨氧化物粒子。

#### 附图的简单说明

图 1 为本发明的钨超微粒子的制备状态模式示意图。

图 2 为由本发明的钨超微粒子制备的纳米结晶薄膜的模式示意图。

30 图 3 为在本发明的实施例 1 中电子束照射  $\text{WO}_3$  粒子后的透射电镜 (TEM) 观察结果的模式示意图。

图 4 为表示由本发明的实施例 1 制备的钨超微粒子的粒径的测定

结果的图。

### 实施发明的形态

下面说明有关实施本发明的形态。

图 1 是本发明的钨超微粒子的制备状态模式示意图。在此图中，  
5 1 是无定形碳支撑膜。首先，在无定形碳支撑膜 1 上配置制备钨超微粒子的原料的钨氧化物粒子 2。作为钨氧化物粒子 2 能够使用例如  $WO_3$ 、 $W_2O_5$ 、 $WO_2$  等各种氧化钨。

由于  $WO_3$  等氧化钨的 W-O 结合力较低，由后面所述的电子束照射就能以良好再现性制备钨超微粒子。由电子束照射打断与钨的键而被  
10 脱离出来的氧，因在例如无定形碳支撑膜 1 上被还原，就得到了高纯度的钨超微粒子。根据这样的理由，本发明中使用了  $WO_3$  粒子等的钨氧化物粒子 2 来作为制备钨超微粒子的原料。

钨氧化物粒子 2 的粒径并没有特别限制，例如在  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$  范围为优选。最初的钨氧化物粒子 2 的粒径太小时，恐怕不能充分生成  
15 钨超微粒子。另一方面，太大的话，恐怕即使用后面讲的高强度电子束也不能均匀活化。

其次，用强度在  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  范围的电子束 3 照射配置在无定形碳支撑膜 1 上的钨氧化物粒子 2。电子束 3 的照射是在高真  
20 空气氛中进行的，具体说，在  $10^{-5}$  帕以下的真空气氛中用电子束 3 照射为优选。进一步说，在电子束 3 照射时，不进行基板加热等，而是在常温下用电子束 3 照射。

用具有上述那样强度的电子束 3 照射钨氧化物粒子 2 时，使钨氧化物粒子 2 被活化的同时，由电子束受激脱离 (ESD: Electron Stimulated Desorption) 和溅射效应等使 W-O 键被打断，钨与氧飞  
25 散在钨氧化物粒子 2 的周围。

此时，加上电子束 3 照射时的气氛是真空气氛，而且由于钨氧化物粒子 2 配置在具有还原作用的无定形碳支撑膜 1 上，故从钨氧化物粒子 2 飞散开来的氧被还原，只有钨作为例如簇团而附着在周围的无定形碳支撑膜 1 上。这样便生成了钨超微粒子 4。

30 为了以好的再现性形成钨超微粒子 4，把照射钨氧化物粒子 2 的电子束 3 的强度控制在  $10^{23} \sim 10^{24} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  范围是重要的。也就是说，当电子束 3 的强度不足  $10^{23} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$  时，就不能给以打断 W

- O 键所必要的能量, 更进一步也不能对键已被打断的钨作为簇团飞散在周围给以所需要的能量。这被认为是受钨的原子量(183.85)和 W-O 键的结合能的影响, 尤其是原子量的影响被认为较大。

5 强度不足  $10^{23}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 的电子束 3 仅使钨氧化物粒子 2 的内部精细多结晶状结构起变化, 不能以良好的再现性来从钨氧化物粒子 2 得到钨超微粒子 4。另一方面, 如果电子束 3 的强度超过  $10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec, 在钨氧化物粒子 2 上会产生照射损伤, 不能得到良好的结晶状态的钨超微粒子。

10 由此, 用  $10^{23} \sim 10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 范围强度的电子束 3 照射钨氧化物粒子 2, 可以再现性良好的得到具有良好结晶状态的钨超微粒子 4。所得的钨超微粒子 4 是单晶粒子。

具有上述那样强度的电子束, 例如是利用场发射透过电镜 (FE-TEM) 可以得到。用已有的 TEM 不能得到具有上述那样强度的电子束。由 FE-TEM 得到了高强度的电子束, 具体说, 已得到了具有  $10^{23} \sim 10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 范围强度的电子束 3, 本发明就变成可以实现了的。

15 电子束 3 照射钨氧化物粒子 2 时的气氛在  $10^{-5}$  帕以下的真空气氛为优选。如果电子束照射时的气氛超过  $10^{-5}$  帕时就不能充分除去氧原子。由此, 就发生了由钨氧化物粒子 2 供给的钨簇团的氧化, 则有不能以良好再现性来生成良好的钨超微粒子 4 的危险。

20 飞散在钨氧化物粒子 2 周围的钨超微粒子 4 的粒径随电子束 3 的照射强度等而不同, 大体在 1~10nm 的范围。还有, 得到的钨超微粒子 4 的粒径比较整齐。按照本发明, 以良好再现性得到了粒径在 10nm 以下且整齐的钨超微粒子 4。

25 由此, 在高真空气氛下以具有  $10^{23} \sim 10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 范围强度的电子束 3 照射 WO<sub>3</sub> 等钨氧化物粒子 2 可以得到从钨氧化物粒子 2 脱离出的钨构成的钨超微粒子 4。所以, 得到的钨超微粒子 4 是例如粒径在 10nm 以下且粒径整齐的, 可以充分发挥作为超微粒子的特性。

30 本发明的钨超微粒子 4 有作为各种器件与功能材料利用的可能性。例如, 利用在钨超微粒子 4 间呈现的隧道效应和量子阱、最低能带、量子线等量子力学效应就可以在器件材料中得到应用。还有, 利用钨超微粒子 4 本身的特性就可在功能材料等中适用。

再有，上述钨氧化物粒子 2 的 W-O 键的打断和基于此的钨的飞散，在通常条件下只有在超过 2000°C 那样的高温区才会发生的现象。与此相反，本发明由于在高真空气氛下用电子束照射，就可以实施在室温阶段上由钨氧化物粒子 2 生成钨超微粒子 4。一般，由于在控制加热条件下用电子束照射是困难的，故在室温阶段上用电子束照射可以生成钨超微粒子的技术具有很大的意义。

如图 1 所示，由于用电子束 3 照射钨氧化物粒子 2 得到的钨超微粒子 4，其可能是以超微粒子单体存在，也可能是多个钨超微粒子 4 彼此融合。由于附着在无定形碳支撑膜 1 上的钨超微粒子 4 其本身已被活化，故钨超微粒子 4 彼此可以相互融合。

作为钨超微粒子 4 彼此融合体的具体形态，列举的有例如如图 2 所示，使多个钨超微粒子 4 相互融合的膜状物质，即纳米结晶薄膜 5。这样的纳米结晶薄膜 5 可以由例如控制电子束 3 对钨氧化物粒子 2 的照射时间等来得到。此时，由于无定形碳支撑膜 1 是在常温状态下，故不发生钨超微粒子 4 的晶粒成长，使钨超微粒子的粒径大致被维持。因此，可以得到由大致维持生成的钨超微粒子 4 的粒径为纳米结晶粒，即平均结晶粒径在 10nm 以下的纳米结晶粒的融合体构成的纳米结晶薄膜(超薄膜)5。

这里，在高真空气氛中于室温下用高强度电子束 3 照射钨氧化物粒子 2，例如粒径在 10nm 以下的钨超微粒子 4 多数被飞散在周围，得到了具有大致维持该结晶粒径的粒径的纳米结晶薄膜 5。

即，不是用钨超微粒子 4 的晶粒成长而是直接制备由那些融合体构成的结晶膜，由此可以得到结晶粒径控制在纳米量级的纳米结晶薄膜 5。由于这样的纳米结晶薄膜(超薄膜)5 具有钨超微粒子 4 所具有的优异的化学、机械、电、热等性质，故使在各种器件和功能材料等中应用这些优异的特性成为可能。

下面来阐述本发明的具体实施例。

#### 实施例 1

首先，用粒径 90~110nm 范围程度的球状  $WO_3$  粒子(纯度=99.8%)作为钨氧化物粒子，把它分散在醇中后，涂布在无定形碳膜上，并进行干燥。

接着，把配置有上述  $WO_3$  粒子的无定形碳支撑膜配置于 FE-TEM 装



置的真空室内并设定于室温阶段。接着，把上述真空室内排气真空度达到  $1 \times 10^{-6}$  帕程度之后，用  $4 \times 10^{23}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 的电子束照射已配置在无定形碳支撑膜上的 WO<sub>3</sub> 粒子，照射 1 秒钟。

5 用 TEM 观察电子束照射后的 WO<sub>3</sub> 粒子的周围状态。结果确认在 WO<sub>3</sub> 粒子的周围已经生成多个钨超微粒子。图 3 表示出了 WO<sub>3</sub> 粒子周围的 TEM 观察结果的模式示意图。如图 3 所示，WO<sub>3</sub> 粒子 2 周围生成了多个钨超微粒子 4，还存在有由钨超微粒子 4 彼此融合成的东西。进一步说，TEM 观察和电子束衍射已经确认这些钨超微粒子 4 具有良好的结晶状态。

10 测定所得的钨超微粒子的粒径。结果示于图 4。如图 4 所示，虽然钨超微粒子的粒径大体在 0.8~6.5nm 范围内分布，而且它是不均匀性小的微粒子。所得到的钨超微粒子的平均粒径是 4.3nm。

另一方面，作为与本发明比较的比较例，除电子束的照射强度为  $1 \times 10^{20}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 外，按与上述实施例 1 同样的条件用电子束照射 15 WO<sub>3</sub> 粒子，结果不能得到钨超微粒子。还有，在用照射强度超过  $10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 的电子束照射的场合，也不能得到上述实施例 1 那样的钨超微粒子 4。

20 这样，由在高真空气氛中用  $10^{23} \sim 10^{24}$  e/cm<sup>2</sup> · sec 范围强度的电子束照射 WO<sub>3</sub> 粒子，在得到良好结晶状态的钨超微粒子后可以给予 WO<sub>3</sub> 粒子适当的能量。因此，以良好的再现性得到了由良好结晶状态的单结晶粒子构成的钨超微粒子。

#### 实施例 2

把上述实施例 1 中电子束照射 WO<sub>3</sub> 粒子的时间改为 3600 sec 后，已确认，飞散在 WO<sub>3</sub> 粒子周围的多个钨超微粒子相互融合，得到了由 25 钨超微粒子融合体构成的纳米结晶薄膜。

所得的纳米结晶薄膜是钨超微粒子在维持其粒径情况下相互融合成的产物，各个结晶粒几乎没有从钨超微粒子的晶粒成长，其结晶粒径为纳米量级。钨纳米结晶薄膜的平均结晶粒径在 10nm 以下。

#### 产业化利用可能性

30 按照本发明可以以良好的再现性得到由 10nm 以下那样的粒径，且粒径不均性小的钨超微粒子。所得的钨超微粒子对作为单体的各种控制是可能的。因此有助于对钨超微粒子的物性研究和应用开发等。

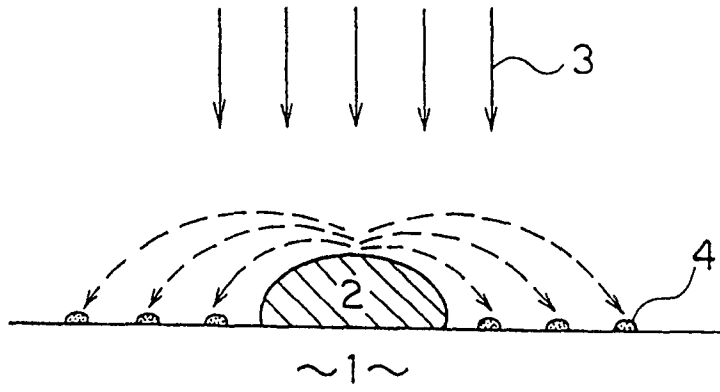


图 1

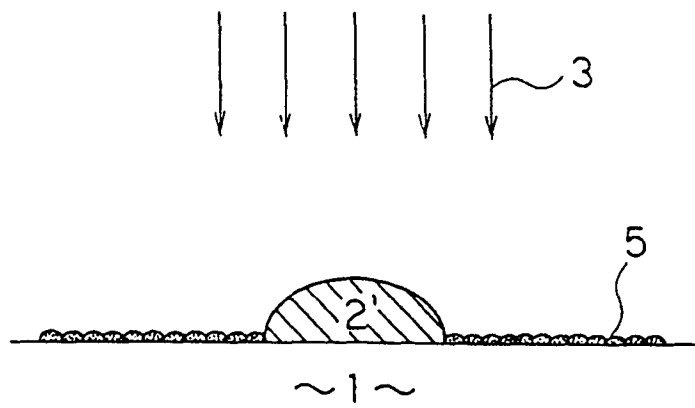


图 2

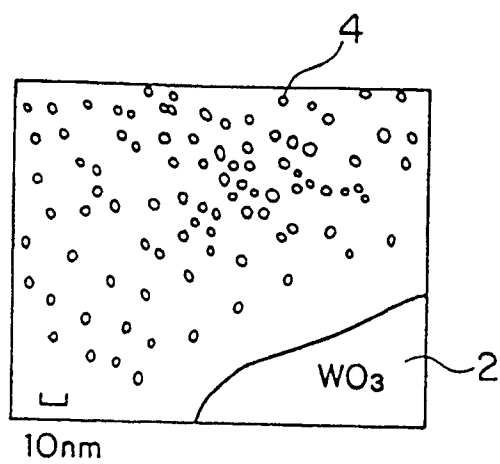


图 3

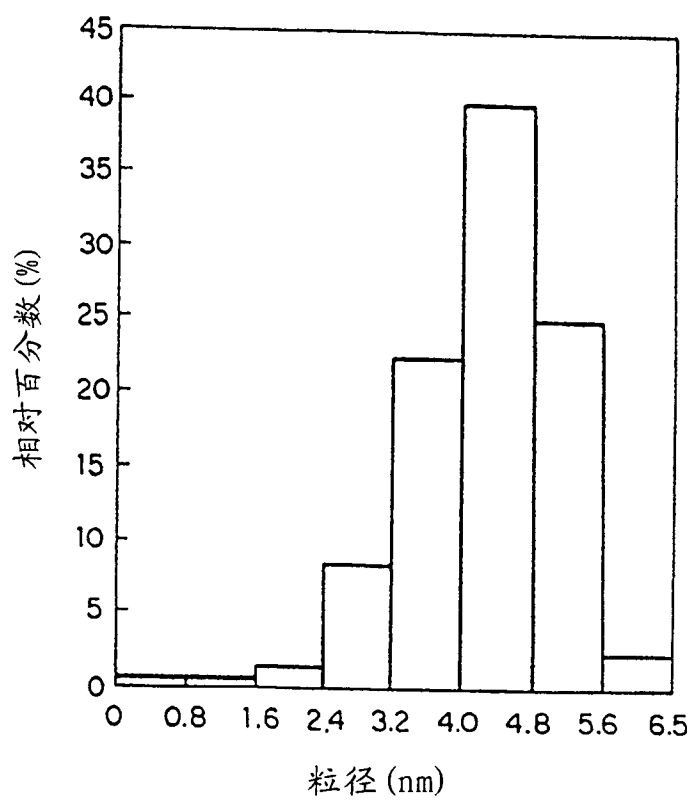


图 4